

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-243951

(43)Date of publication of application : 07.09.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-051391

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 28.02.2000

(72)Inventor : MATSUMOTO KAZUNOBU
SOMA MASANORI**(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND BATTERY USING THE SAME****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material for a non-aqueous electrolyte secondary battery and a non-aqueous electrolyte secondary battery using the same which is excellent in discharge capacity at a high load.

SOLUTION: This is a positive electrode active material for non-aqueous electrolyte secondary battery, which is comprised of secondary particles of fine primary particles of lithium cobalt oxide as expressed in substance in the general formula LiCoO_2 having coagulated in many quantity and, in which the secondary particles have many fine gaps where the electrolyte can infiltrate, and further in which the lithium cobalt oxide having a tap density of 2.2 g/cm³ or more is used. And it is desirable that at least a part of the above fine primary particles are arranged in radiation toward outside from the center of the secondary particles, and that there exists a gap between the fine primary particles also arranged in radiation adjoining the fine primary particles and the above fine primary particles in radiation, and further, that at least a part of the fine primary particles mutually composing the above secondary particles are connected each other by sintering. And also it is desirable that the configurations of the secondary particles are spherical or elliptic spheroidal.



5/2111

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-243951

(P2001-243951A)

(43) 公開日 平成13年9月7日(2001.9.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-51391(P2000-51391)

(22) 出願日 平成12年2月28日(2000.2.28)

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 松本 和順

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(72) 発明者 相馬 正典

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(74) 代理人 100046719

弁理士 押田 良輝

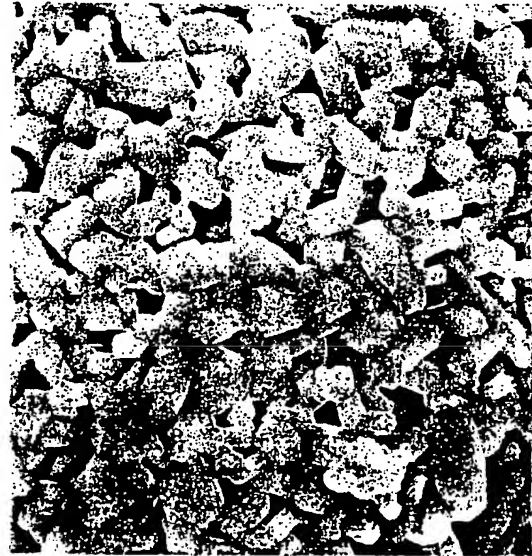
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解質二次電池用正極活物質および該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高負荷時における放電容量が優れた非水系電解液二次電池用正極活物質および該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 実質的に一般式 $LiCoO_2$ で表されるコバルト酸リチウムの微小一次粒子が多数凝集した二次粒子からなり、かつ該二次粒子には電解液が浸透し得る微小な隙間を多数有し、かつタップ密度が 2.2 g/cm^3 以上であるコバルト酸リチウムを用いた非水系電解質二次電池用正極活物質であって、前記微小一次粒子の少なくとも一部が二次粒子の中心から外方に向かって放射状に並び、かつ放射状に並んだ微小一次粒子と隣接する同じく放射状に並んだ微小一次粒子との間に隙間を有し、また前記二次粒子を構成している微小一次粒子の相互の少なくとも一部が焼結により接合していることが好ましく、また該二次粒子の形状が球状あるいは楕円球状であることが好ましい。そしてこのような正極活物質を用いた非水系電解質二次電池を特徴とする。



5 μm

【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的に一般式 LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウムの微小一次粒子が多数凝集した二次粒子からなり、かつ該二次粒子には電解液が浸透し得る微小な隙間を多数有し、さらにタップ密度が 2.2 g/cm^3 以上であるコバルト酸リチウムを用いた非水系電解質二次電池用正極活物質であって、前記微小一次粒子の少なくとも一部が二次粒子の中心から外方に向かって放射状に並び、かつ放射状に並んだ微小一次粒子と隣接する同じく放射状に並んだ微小一次粒子との間に隙間を有することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項2】 前記二次粒子を構成している微小一次粒子の相互の少なくとも一部が焼結により接合していることを特徴とする請求項1記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項3】 前記二次粒子の形状が球状あるいは楕円球状であることを特徴とする請求項1または2記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項4】 前記二次粒子の平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上で $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項5】 前記一次粒子の平均粒径が $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以上で $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項記載の正極活物質を構成要素とすることを特徴とする非水系電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は負極にリチウム金属、リチウム合金あるいはリチウムを吸蔵できる炭素などを用いる非水系電解質二次電池の正極活物質に関するものであり、特に電池の高負荷時の放電容量を向上した非水系電解質二次電池用正極活物質および該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯機器の普及に伴い、小型、軽量で、かつ高いエネルギー密度を有する高い容量を持つ二次電池の開発が強く望まれている。このようなものとしてリチウム金属、リチウム合金あるいは炭素を負極として用いるリチウムイオン二次電池があり、現在研究開発が盛んに行われている。そして合成が比較的容易なコバルト酸リチウム(LiCoO_2)を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池は、4V級の高い電圧が得られるため、高エネルギー密度を持つ電池として期待され、広く実用化されている。

【0003】しかし、最近のさらなる高容量化や大電流

化の要求に対して正極活物質のタップ密度を上げることや、正極活物質と混合する炭素などの導電剤量を減らして実質的に正極活物質を増やすなどの対策が必要となってきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】通常 LiCoO_2 は、例えば炭酸リチウムのようなリチウム塩と、例えば炭酸コバルトのようなコバルト化合物とを所定量混合し、 $600^\circ\text{C}\sim 1100^\circ\text{C}$ までの温度で焼成したり（特開平1-304664号公報）、または炭酸リチウムと平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ の四三酸化コバルトを所定量混合して $800^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ で焼成する（特開平9-283144号公報）ことにより得られるものである。

【0005】しかしながら、従来の LiCoO_2 では充填密度が上がらなかったり、導電剤の量を減らすと放電容量や高負荷時の容量が低下するなどの問題があった。このような問題を解決するためにコバルト酸リチウムの微小結晶が多数凝集して球状ないし楕円球状の二次粒子からなる非水系電解質二次電池用正極活物質が提案されている（Abstracts of 9th International Meeting on Lithium Batteries, Poster II Thursday, 1998）。

【0006】確かに前記した正極活物質はタップ密度が高く、通常の負荷時における放電容量が高い優れた材料ではあるものの、高負荷時における放電容量の改善は未だ十分ではなかった。

【0007】本発明は上記した従来の正極活物質に関する問題点の解決を図るものであり、その目的とするところは、高負荷時における放電容量が優れた非水系電解質二次電池用正極活物質および該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは高負荷時の容量が不十分である原因として、二次粒子を構成している一次粒子同士が互いに密に接合して充電放電時において電解液が十分に二次粒子内部に浸透せず、その結果リチウムイオンが高負荷時における電流に十分追従できなくなり容量が向上しないという点に着目して、正極活物質の一次粒子の大きさ、形状、また微小一次粒子が集合した二次粒子の大きさ、形状、一次粒子間の隙間などについてさらに鋭意検討を行った結果、これらの因子を制御することにより高容量で、かつ高負荷時の放電容量が良好な正極活物質が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち本発明の第1の実施態様に係る非水系電解質二次電池用正極活物質は、実質的に一般式 LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウムの微小一次粒子が多数凝集した二次粒子からなり、かつ該二次粒子には電解液が浸透し得る微小な隙間を多数有し、かつタッ

ブ密度が 2.2 g/cm^3 以上であるコバルト酸リチウムを用いた非水系電解質二次電池用正極活物質であって、前記微小一次粒子の少なくとも一部が二次粒子の中心から外方に向かって放射状に並び、かつ放射状に並んだ微小一次粒子と隣接する同じく放射状に並んだ微小一次粒子との間に隙間を有することを特徴とするものである。そして前記二次粒子を構成している微小一次粒子の相互の少なくとも一部が焼結により接合していることが好ましく、また該二次粒子の形状が球状あるいは楕円球状であることが好ましい。さらに前記二次粒子の平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以上で $30 \mu\text{m}$ 以下であり、また該一次粒子の平均粒径は $0.4 \mu\text{m}$ 以上で $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。なおコバルトの 40 モル% 以下をコバルト以外の金属で置換したものでも同様な効果を得ることができる。

【0010】つぎに本発明の第2の実施態様に係る非水系電解質二次電池は、前記第1の実施態様に係る正極活物質を構成要素としたことを特徴とするものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明に係る非水系電解質二次電池用の正極活物質によれば、二次粒子を構成している一次粒子の少なくとも一部が二次粒子の中心から外方に向かって放射状に並び、かつ放射状に並んだ微小結晶と隣接する同じく放射状に並んだ微小一次粒子との間に隙間を有するよう構成されているので、電解液が効率よく二次粒子の内部に浸透して二次粒子内部の正極活物質の微小一次粒子と十分接触するため、高負荷時における放電特性を良好なものとしてすることができる。

【0012】そして本発明において微小一次粒子の平均粒径を $0.4 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲とした理由は、 $0.4 \mu\text{m}$ 未満では電解液の分解反応が促進され、二次電池の安全性に支障が出てくるからであり、一方 $10 \mu\text{m}$ を超えると高負荷時の放電容量が低下するからである。さらに二次粒子の平均粒径を $2 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ とした理由は、 $2 \mu\text{m}$ 未満ではタップ密度が上がらず、また導電性を付与するために必要な導電剤の量が増加してしまい、一方二次粒子の平均粒径が $30 \mu\text{m}$ を超えると電極を製作する時に塗布性が劣るなどの問題が生じるからである。

【0013】また前記微小一次粒子自体は微粒であるが、それら相互が少なくとも一部焼結で接合して平均粒径が $2 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内にある球状あるいは楕円球状の二次粒子で正極活物質を形成することが好ましい。微小一次粒子相互が少なくとも一部焼結により接合した球状あるいは楕円球状の二次粒子とした理由は、これにより電気的伝導性を向上させることができ、必要な導電剤の量を減らして充填密度を向上させることが可能となるためである。

【0014】二次粒子の形状を球状あるいは楕円球状とした理由は、これら以外の不定形の形状とした場合、

2.2 g/cm^3 以上のタップ密度を得られず、かつ放電容量が劣るからである。

【0015】

【実施例】以下本発明を実施例および比較例とともに詳細に説明する。なお以下の実施例および比較例で得られた正極活物質のタップ密度はいずれも 2.2 g/cm^3 以上であったので、個別には特に言及しない。

【0016】【実施例】二次粒子がほぼ球状で平均粒径が $2 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ である塩基性炭酸コバルトと炭酸リチウムを所定量混合した後、空气中 900°C で 10 時間焼成してコバルト酸リチウムの二次粒子を得た。

【0017】得られた粒子の中から少量を抜き取り、走査型電子顕微鏡 (SEM) で二次粒子の表面を 5000 倍で観察したところ、平均粒径が $0.4 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 程度の一次粒子が多数凝集したほぼ球状の二次粒子となっていた。さらにこの二次粒子には図1のSEM写真に示すような $0.2 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ 程度の多数の空隙が認められた。

【0018】つぎにSEMの倍率を 15000 倍にして観察したところ、二次粒子を構成している一次粒子の相互はそれぞれ一部が焼結により接合していることが確認できた。そして少量のコバルト酸リチウムの二次粒子をエポキシ樹脂に埋め込んだ後、ダイヤモンドカッターを有するミクローム切断機で二次粒子を切断し、二次粒子断面を露出させた。露出した断面を前記と同様にSEMにて 2000 倍で観察したところ、図2のSEM写真に示すように二次粒子を構成している微小一次粒子が放射状に並び、かつ隣接する同じく放射状に並んだ微小一次粒子との間に隙間を有する組織を確認することができた。

【0019】得られたコバルト酸リチウム二次粒子の高負荷時の放電容量の測定は内田らの報告 (電気化学、Vol. 65、954 (1997)) に基づいた単一粒子の電気化学測定装置で行った。この測定装置を使用すると導電剤やバインダーなどの影響を受けずに二次粒子単独の評価が可能となる。前記測定装置は図3に示すように、ガラスフィルターで上下に仕切られた二室型のセルを用いて、コバルト酸リチウムの二次粒子 1 をガラスフィルター 5 上に載置し、セルを光学顕微鏡 2 の観察台にセットする。該光学顕微鏡に取りつけた CCD カメラの映像で二次粒子 1 を確認しながら、マイクロマンニピュレータ 4 に取り付けたマイクロリード電極 3 (直径 $25 \mu\text{m}$ の Pt/Rh 細線) の先端を粒子 1 に接触させた。

【0020】一方電解液 6 には 1M-LiClO_4 / エチレンカーボネート (EC) - ジーエチルカーボネート (DEC) (1:1) 混合溶液を、また対極 7 にはリチウム金属を用いた。この測定装置は大気中からの水分の混入を防ぐため、露点 -60°C の乾燥空気を流したドライボックスで行った。微小電流用ボンテュースタット 8 を用いて、充電時は 1 時間でリチウム金属の対極 7 に対

するマイクロリード電極3の電位が4.3Vになるように一定電流を流して、その電流値を測定している二次粒子の1Cとした。放電は所定の一定電流値で対極7に対するマイクロリード電極3の電位が3.0Vになるまで流し、その時流れた電気量を放電容量とした。所定の電流値は充電時の電流値を基準として、例えば5倍なら5C、10倍なら10Cなどとした。

【0021】そして図4に本発明の実施例により得られた正極活物質の単独二次粒子の充放電プロファイル例を示し、図4(a)は充電1C、放電10C、図4(b)は充電1C、放電20Cで得られた充放電プロファイル例である。図4より分る通り本発明の実施例によれば放電20Cの高負荷においても過電圧は非常に小さく放電特性は良好であった。

【0022】[比較例] 二次粒子がほぼ球状で平均粒径が2~30 μm である塩基性炭酸コバルトを予め空气中で850℃、4時間で加熱した後、所定量の炭酸リチウムと混合し、空气中900℃で10時間焼成してコバルト酸リチウムの二次粒子を得た。

【0023】得られた粒子の中から少量を抜き取り、SEMで二次粒子の表面を5000倍で観察したところ、平均粒径が0.4 μm ~5 μm 程度の一次粒子が多数凝集したほぼ球状の二次粒子となっていた。さらにこの二次粒子には図5のSEM写真に示すような0.2 μm ~2 μm 程度の多数の空隙が認められた。

【0024】つぎにSEMの倍率を15000倍にして観察したところ、二次粒子を構成している一次粒子の相互はそれぞれ一部が焼結により接合していることが確認できた。さらに少量の二次粒子をエポキシ樹脂に埋め込んだ後、ダイヤモンドカッターを有するマイクローム切断機で二次粒子を切断し、二次粒子断面を露出させた。露出した断面を前記と同様にSEMにて2500倍で観察したところ、図6のSEM写真に示すように二次粒子を構成している微小一次粒子の間に隙間が認められたが、前記した実施例のような放射状の組織は存在しなかった。

【0025】得られたコバルト酸リチウム二次粒子の高負荷特性を実施例と同様な方法で測定した。図7に比較例により得られた正極活物質の単独二次粒子の充電1C、放電10Cで得られた充放電プロファイルを示すが、10Cの放電においても非常に大きな過電圧が観察された。

【0026】なお本発明における非水系電解質二次電池用正極活物質はリチウムとコバルトを主成分とした実質的に LiCoO_2 かなるが、結晶の安定性や、電気伝導性あるいは製造価格の低下を目的として他の金属でCoの一部を置換した材料、具体的にはCoの40モル%以下をNi、Mn、Al、Zn、Mg、Ca、Ti、Fe、Snの中から選ばれた1種あるいは2種以上の金属で置換した正極活物質でも本発明の形態を採れば高負荷

特性を改善する効果が実現できる。

【0027】以上の実施例と比較例から明らかなように、本発明に係る非水系電解質二次電池用正極活物質は平均粒径が0.4 μm ~10 μm の範囲にある一次粒子が多数凝集して平均粒径が2 μm ~30 μm の範囲にあるほぼ球状の二次粒子からなり、かつ二次粒子を構成している微小一次粒子の少なくとも一部が二次粒子の中心から外方に向かって放射状に並び、かつ放射状に並んだ微小一次粒子と隣接する同じく放射状に並んだ微小一次粒子との間に隙間を有しているものであることから、電解液が効率よく二次粒子内部に浸透して一次粒子の隅々にまで行渡るため、高負荷時においても過電圧が小さく放電特性が大きく向上したものである。

【0028】これに対して、比較例のように二次粒子内部の一次粒子の並び方が不規則であったり、隙間が粒子により遮断されているような構造では、高負荷時に大きな過電圧が認められた。この原因は定かではないが、電解液が内部に浸透する時に大きな抵抗となり高負荷時における過電圧が大きくなったものと思慮される。

【0029】また本発明における非水系電解質二次電池用正極活物質の二次粒子は平均粒径が4 μm ~30 μm のほぼ球状（ないしはほぼ楕円球状）であることから、タップ密度も高く、また電極作製時の塗布性にも優れ、さらに一次粒子が互いに一部焼結しているため、一次粒子間の電気抵抗が低く、また電極を作製する際に二次粒子が潰れることがないので、集電体から一次粒子が脱落したりすることもない。またこのコバルト酸リチウムを正極活物質として用いて作製した非水系電解質二次電池は高負荷時における放電特性に優れていた。

【0030】

【発明の効果】以上述べた通り本発明に係る非水系電解質二次電池用正極活物質およびこれを用いた二次電池は放電容量、高負荷特性を向上させることが可能となり、これにより優れた非水系電解質二次電池を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で得られたコバルト酸リチウム二次粒子の走査型電子顕微鏡(×5000)による粒子構造の写真である。

【図2】実施例で得られたコバルト酸リチウム二次粒子の断面の走査型電子顕微鏡(×2000)による粒子構造の写真である。

【図3】二次粒子単独の高負荷特性を測定する装置の概略図である。

【図4】実施例で得られた正極活物質の単独二次粒子の充放電プロファイルを示すグラフで、(a)は充電1C、放電10C、(b)は充電1C、放電20Cで得られた充放電プロファイル例である。

【図5】比較例で得られたコバルト酸リチウム二次粒子の走査型電子顕微鏡(×5000)による粒子構造の写

真である。

【図6】比較例で得られたコバルト酸リチウム二次粒子の断面の走査型電子顕微鏡($\times 2500$)による粒子構造の写真である。

【図7】比較例で得られた正極活物質の単独二次粒子の充放電プロファイルを示すグラフである。

【符号の説明】

1 単一正極活物質二次粒子

*

* 2 顕微鏡

3 マイクロリード電極

4 マイクロマニピュレータ

5 ガラスフィルタ

6 電解液

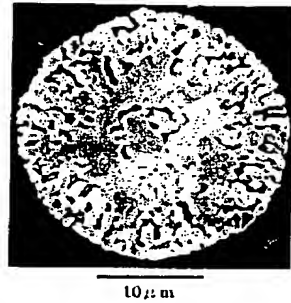
7 対極

8 微小電流ポテンシostat

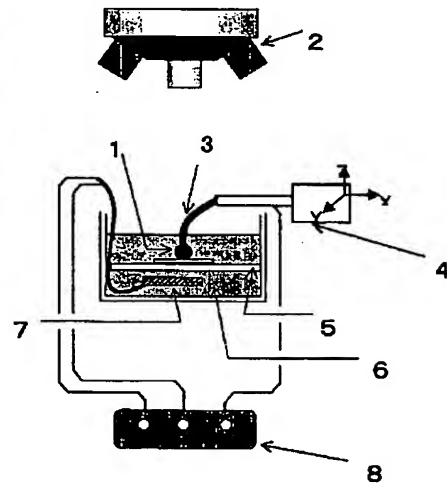
【図1】



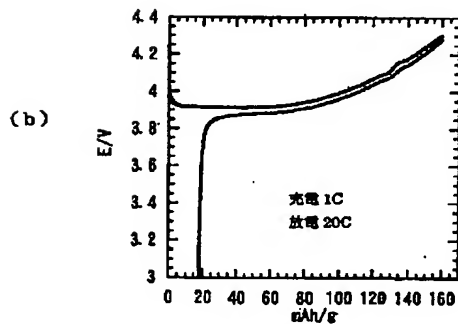
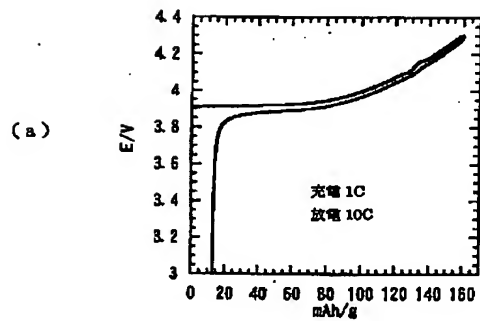
【図2】



【図3】



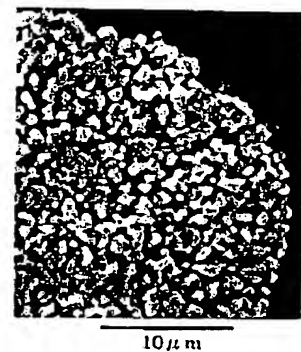
【図4】



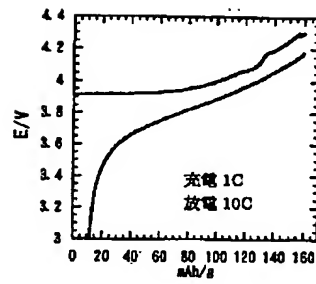
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK03 AL12 AM03 AM05
AM07 DJ16 HJ05 HJ08
5H050 AA08 BA17 CA08 CB12 FA14
FA17 GA02 HA05 HA08